



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0040414
(43) 공개일자 2016년04월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07C 211/27 (2006.01)
C07C 211/54 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07C 211/27 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0061142
(22) 출원일자 2015년04월30일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
JP-P-2014-204209 2014년10월02일 일본(JP)

(71) 출원인
삼성디스플레이 주식회사
경기 용인시 기흥구 삼성로1(농서동)
(72) 발명자
사카모토, 나오히
일본 가나가와켄 요코하마시 츠루미쿠 수가사와초
2-7 주식회사 삼성 요코하마 연구소내
(74) 대리인
특허법인 고려

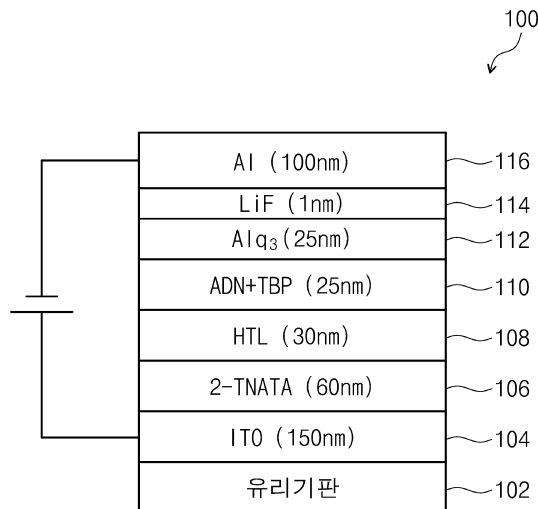
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료 및 이를 포함하는 유기 일렉트로루미네센스 소자

(57) 요약

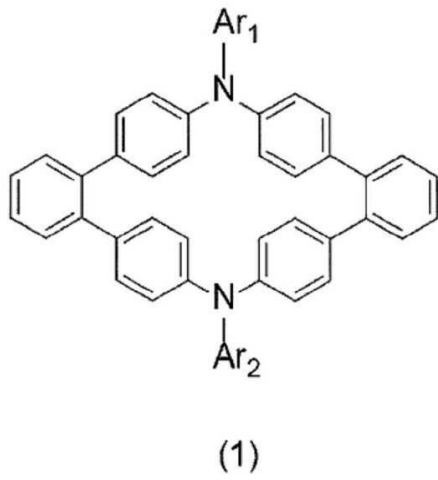
발광 효율이 높은 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료 및 이를 포함하는 유기 일렉트로루미네센스 소자를 제공
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



한다. 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 하기 일반식 (1)로 표시된다.

[화학식 1]



(52) CPC특허분류

C07C 211/54 (2013.01)

H01L 51/50 (2013.01)

C09K 2211/1003 (2013.01)

C09K 2211/1007 (2013.01)

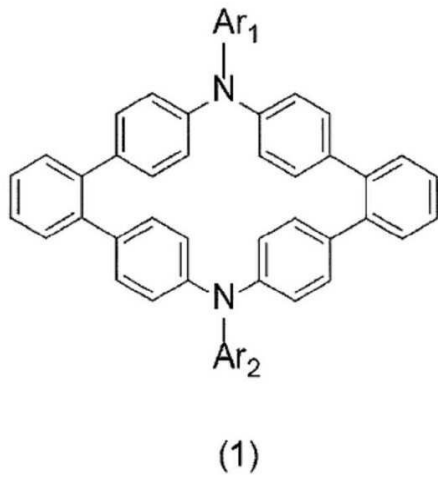
명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식 (1)로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료.

[화학식 1]



상기 일반식 (1) 중, Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 아릴기, 또는 치환 혹은 무치환의 헤테로아릴기이다.

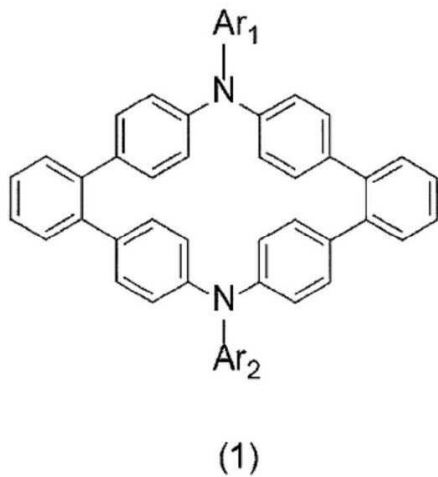
청구항 2

발광층과 양극 사이에 배치되는 적층막 중의 적어도 하나의 층에 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 포함하고,

상기 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는

하기 일반식 (1)로 표시되는 유기 일렉트로루미네센스 소자.

[화학식 1]



상기 일반식 (1) 중, Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 아릴기, 또는 치환 혹은 무치환의 헤테로아릴기이다.

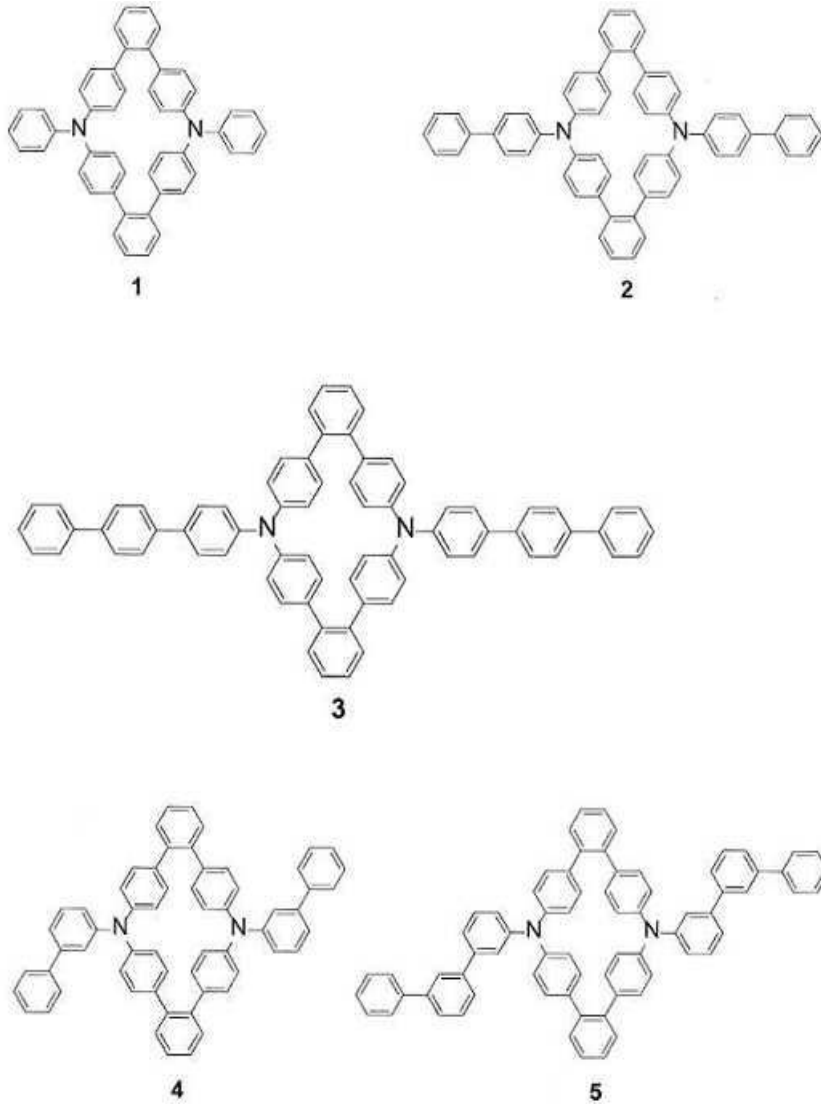
청구항 3

제2항에 있어서,

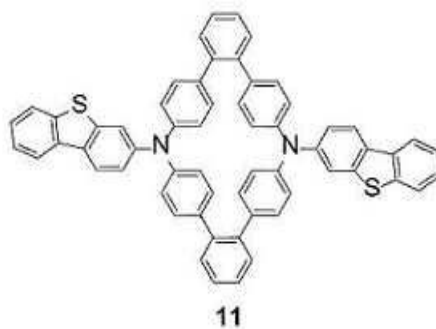
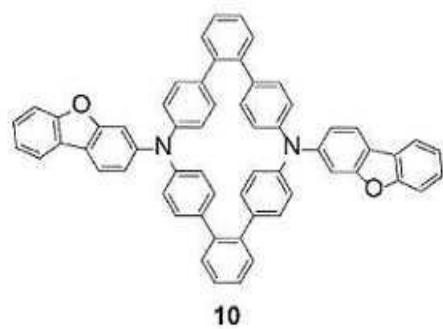
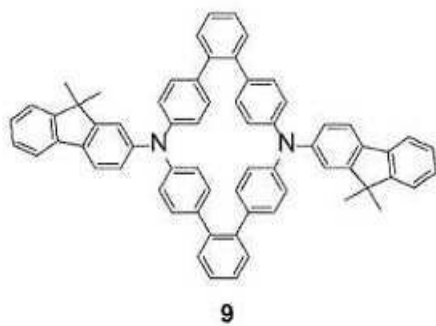
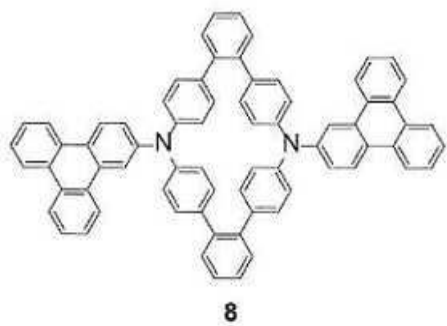
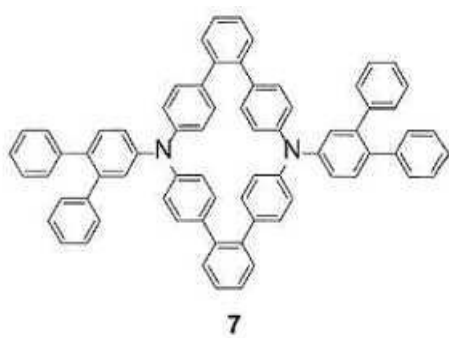
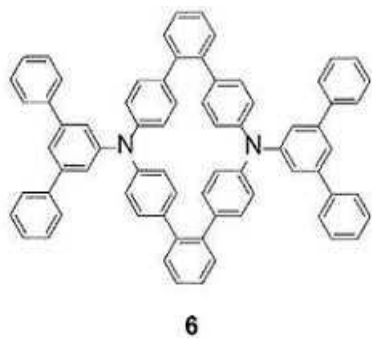
상기 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는

하기 화학식 2 내지 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물들 중 적어도 하나를 포함하는 것인 유기 일렉트로루미네센스 소자.

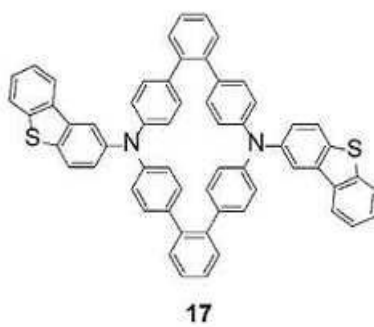
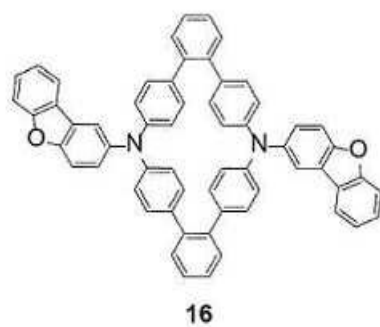
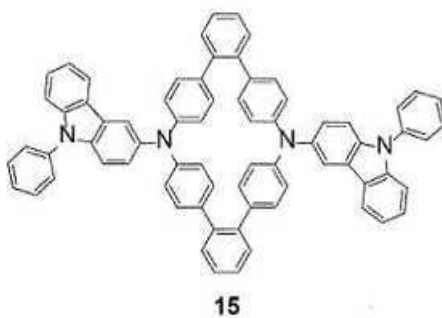
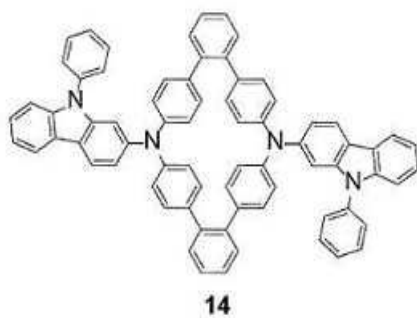
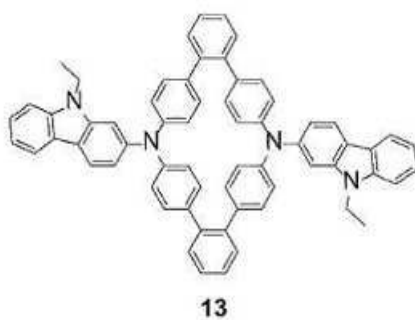
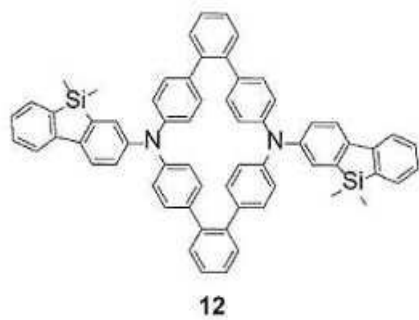
[화학식 2]



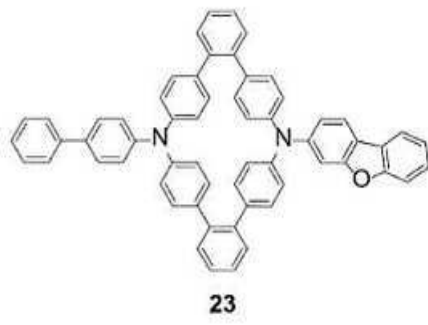
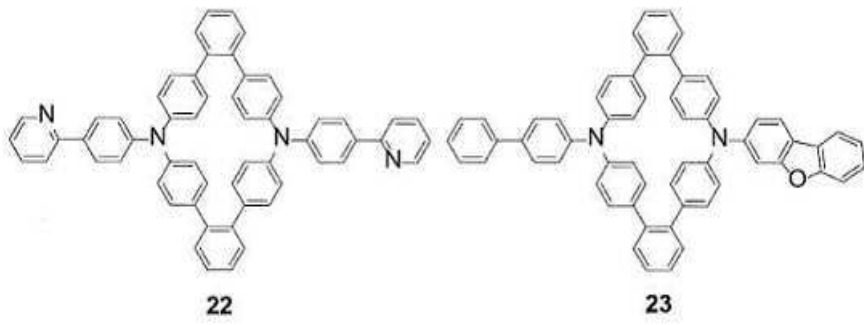
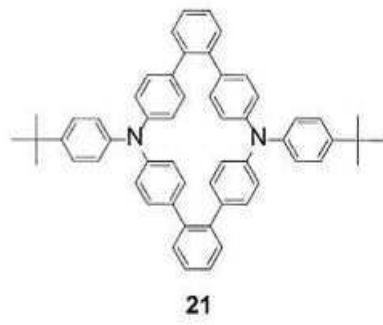
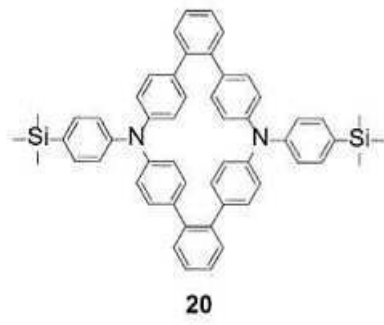
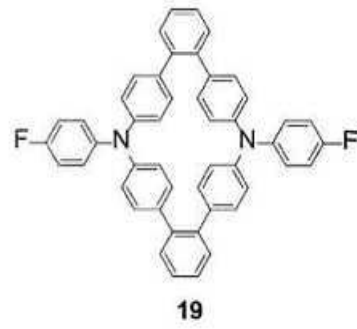
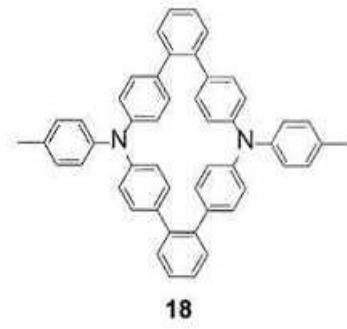
[화학식 3]



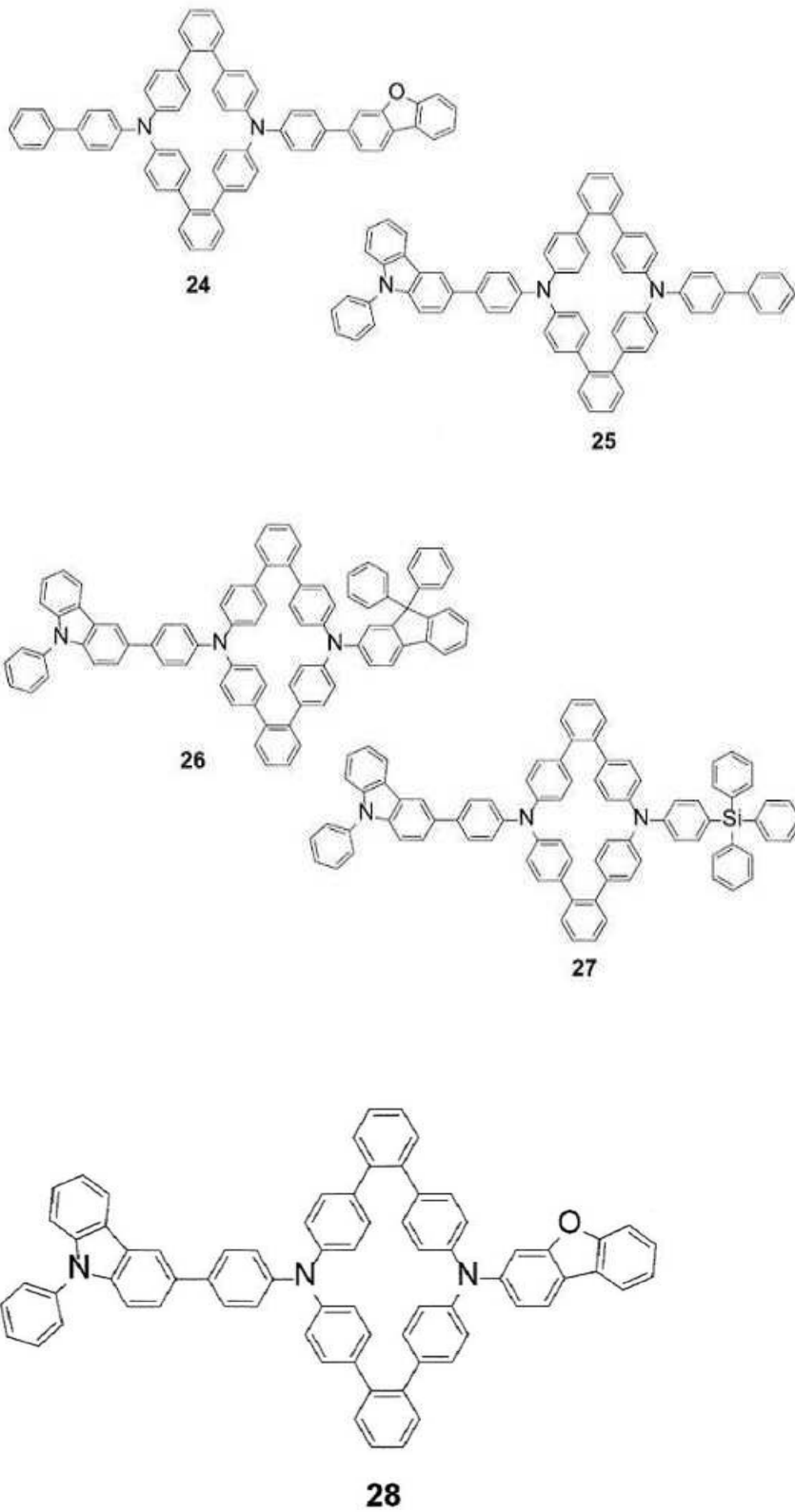
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



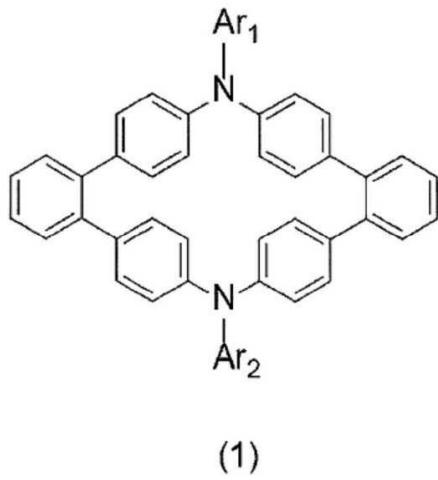
청구항 4

발광층에 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 포함하고,

상기 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는

하기 일반식 (1)로 표시되는 유기 일렉트로루미네센스 소자.

[화학식 1]



상기 일반식 (1) 중, Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 아릴기, 또는 치환 혹은 무치환의 헤테로아릴기이다.

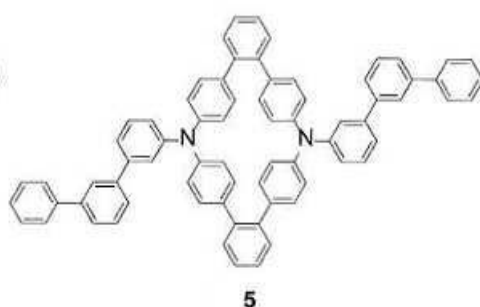
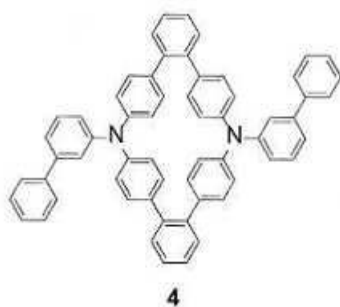
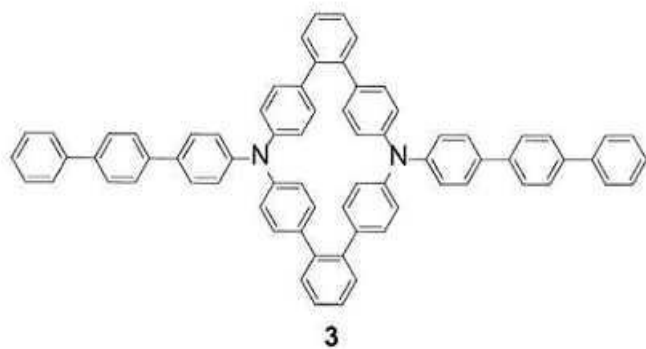
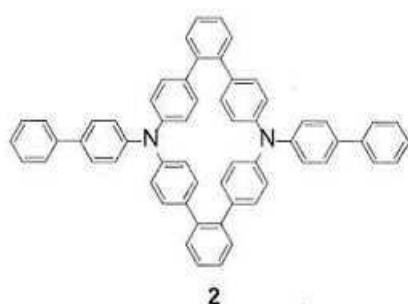
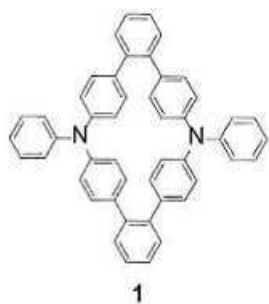
청구항 5

제4항에 있어서,

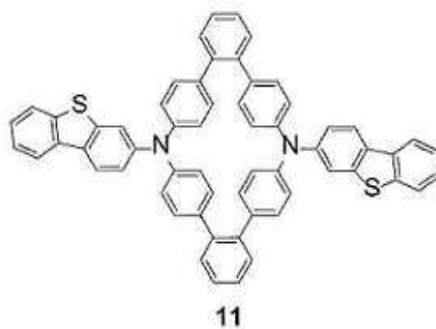
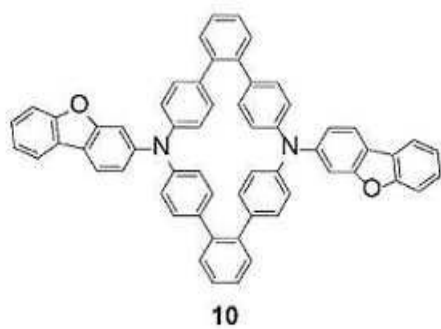
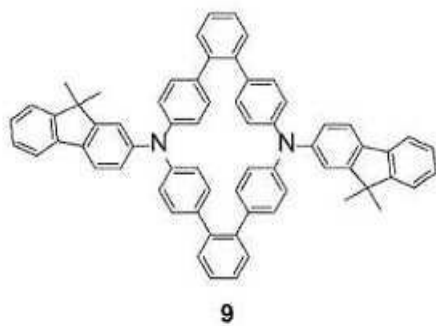
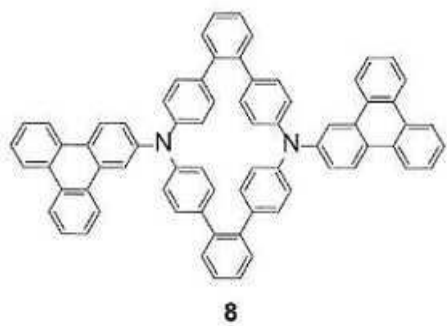
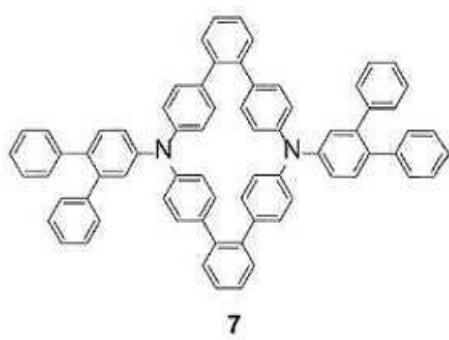
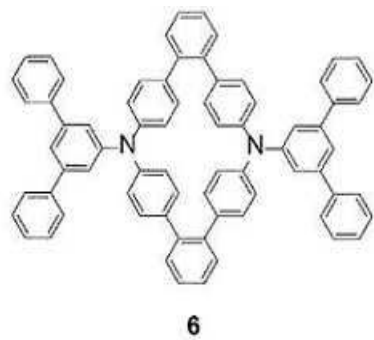
상기 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는

하기 화학식 2 내지 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물들 중 적어도 하나를 포함하는 것인 유기 일렉트로루미네센스 소자.

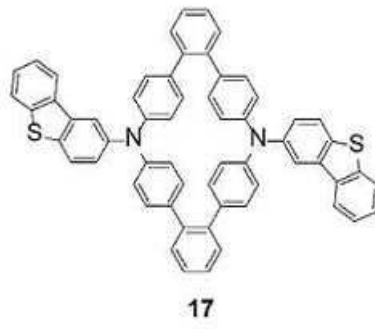
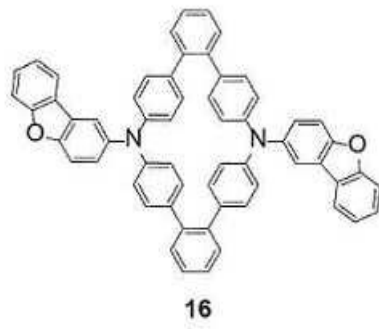
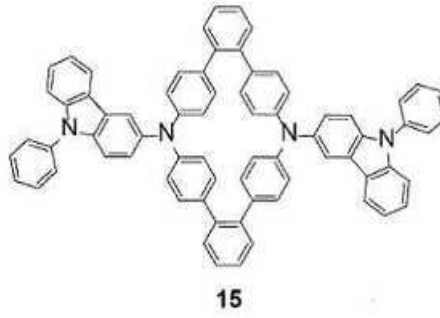
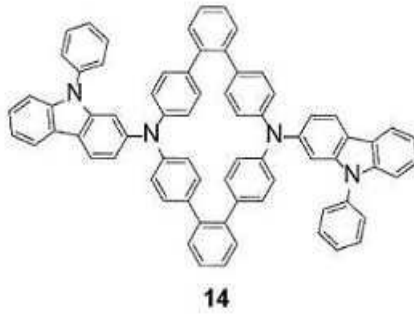
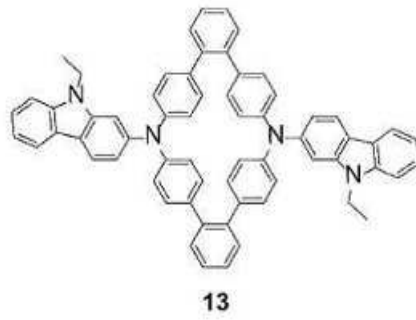
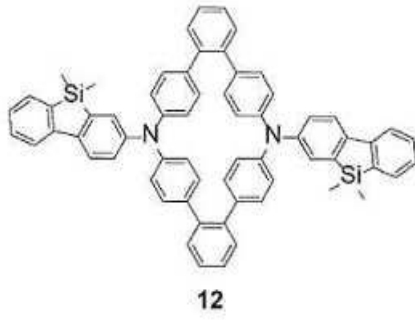
[화학식 2]



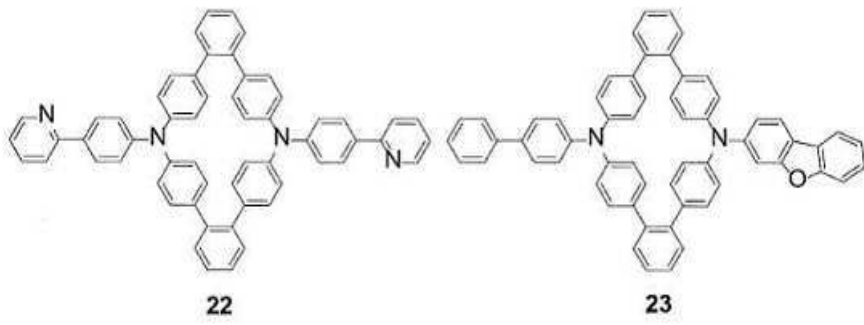
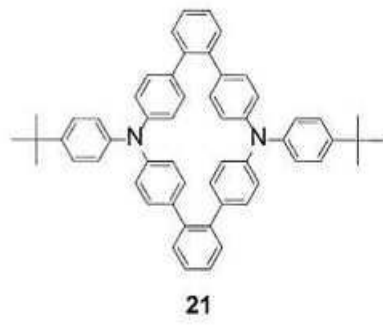
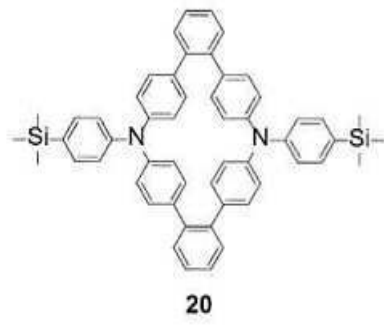
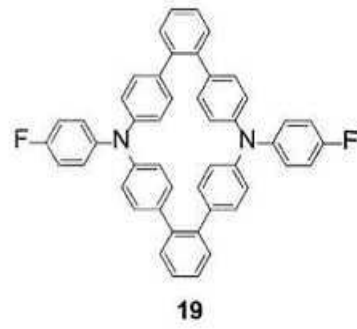
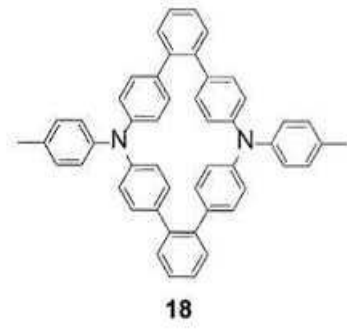
[화학식 3]



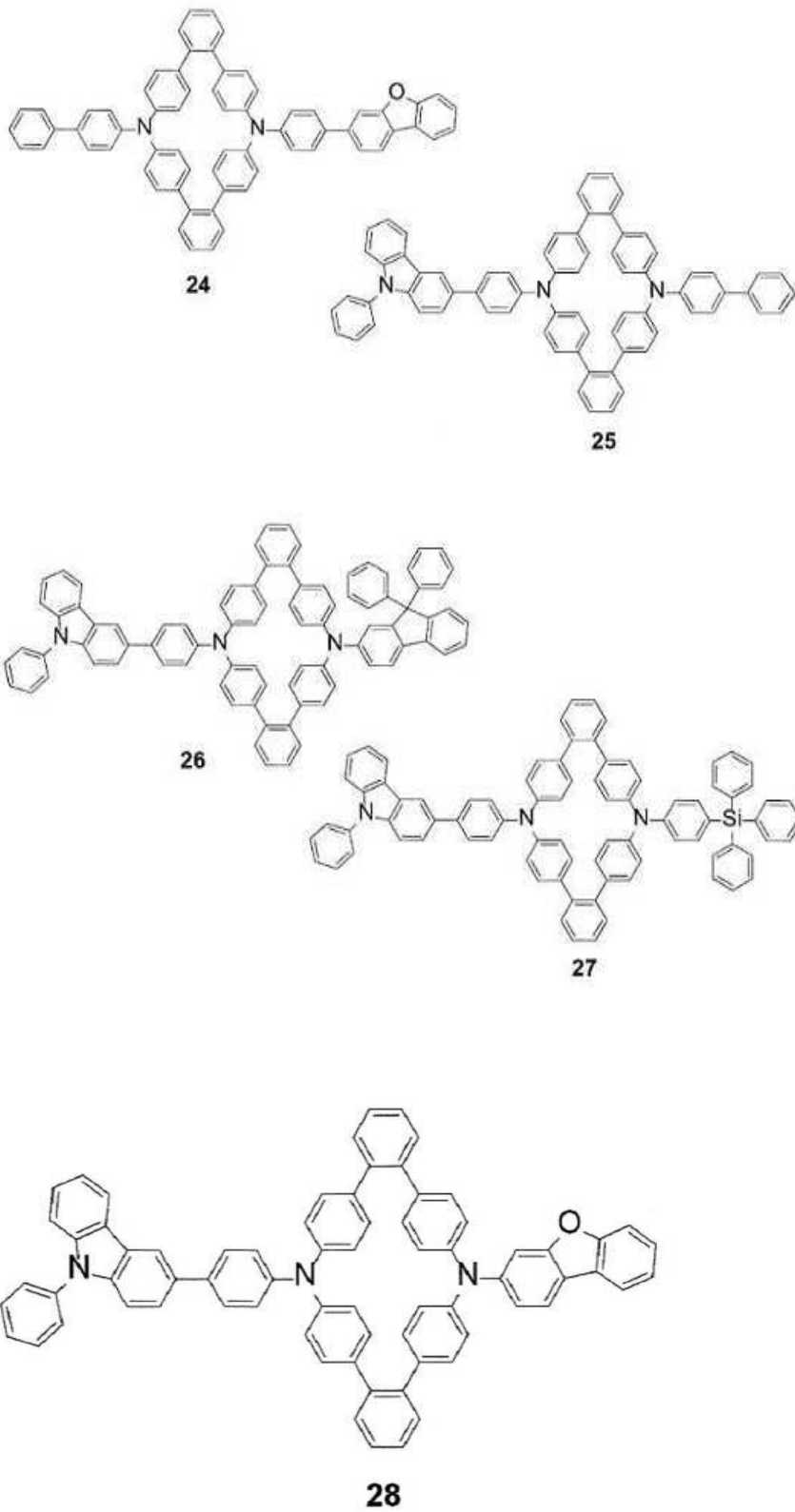
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료 및 이를 포함하는 유기 일렉트로루미네센스 소자에 관한 것이다. 특히 청색 발광 영역에 있어서 높은 발광 효율을 나타내는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료 및 이를 포함하는 유기 일렉트로루미네센스 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 영상 표시 장치로서, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치(Organic Electroluminescence Display : 유기 EL 표시 장치)의 개발이 왕성하게 이루어져 왔다. 유기 EL 표시 장치는 액정 표시 장치 등과는 다르고, 양극 및 음극으로부터 주입된 정공 및 전자를 발광층에 있어서 재결합시킴으로써, 발광층에 있어서 유기 화합물을 포함하는 발광 재료를 발광시켜서 표시를 실현하는 소위 자발광형의 표시 장치이다.

[0003] 유기 일렉트로루미네센스 소자(유기 EL 소자)로서는, 예를 들어, 양극, 양극 상에 배치된 정공 수송층, 정공 수송층 상에 배치된 발광층, 발광층 상에 배치된 전자 수송층 및 전자 수송층 상에 배치된 음극으로 구성된 유기 소자가 알려져 있다. 양극으로부터는 정공이 주입되고, 주입된 정공은 정공 수송층을 이동하여 발광층으로 주입된다. 한편, 음극으로부터는 전자가 주입되고, 주입된 전자는 전자 수송층을 이동하여 발광층으로 주입된다. 발광층으로 주입된 정공과 전자가 재결합함으로써, 발광층 내에서 여기자가 생성된다. 유기 일렉트로루미네센스 소자는 그 여기자의 복사 비활성에 의해 발생하는 광을 이용하여 발광한다. 또한, 유기 일렉트로루미네센스 소자는 이상에 설명한 구성에 한정되지 않고, 여러 가지의 변경이 가능하다.

[0004] 유기 일렉트로루미네센스 소자를 표시 장치에 응용함에 있어서, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 고발광 효율화가 요구되고 있다. 특히, 청색 발광 영역에 있어서는, 적색 발광 영역 및 녹색 발광 영역에 비해, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 발광 효율은 충분한 것이라고는 말하기 어렵다. 유기 일렉트로루미네센스 소자의 고발광 효율화를 실현하기 위해, 정공 수송층의 정상화, 안정화 등이 검토되고 있다. 정공 수송층에 사용되는 정공 수송 재료로서는, 방향족 아민계 화합물이 알려져 있고, 예를 들어, 파라페닐렌디아민 유도체가 정공 수송 재료로서 알려져 있다. 그러나, 파라페닐렌디아민 유도체는 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 준위가 높고, 이를 사용한 유기 일렉트로루미네센스 소자도 충분한 발광 효율을 얻을 수 없다. 또한, 고리 형상의 3 급 아민 유도체가 알려져 있다. 그러나, 이들의 아민 유도체는 아민끼리가 공액하는 구조이고, HOMO 준위가 높아지고, 충분한 발광 효율을 얻을 수 없다.

[0005] 따라서, 현재로서는 한 층 더 발광 효율이 높은 유기 일렉트로루미네센스 소자가 바람직하다. 특히, 적색 발광 영역 및 녹색 발광 영역에 비해, 청색 발광 영역에서는, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 발광 효율이 낮기 때문에, 발광 효율의 향상이 요구되고 있다. 유기 일렉트로루미네센스 소자의 한층 더 고효율화를 실현하기 위해서는 새로운 재료의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

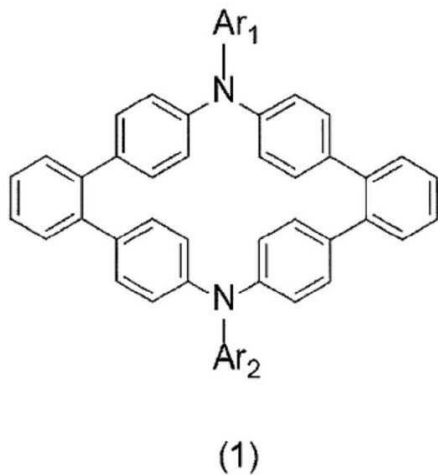
[0006] 본 발명은 상술한 문제를 해결한 하는 것으로서, 발광 효율이 높은 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료 및 이를 포함하는 유기 일렉트로루미네센스 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 특히, 본 발명은 청색 발광 영역에 있어서, 발광층 또는 발광층과 양극 사이에 배치되는 적층막의 하나의 막에 사용하는 발광 효율이 높은 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료 및 이를 포함하는 유기 일렉트로루미네센스 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시 형태에 의하면, 하기 일반식 (1)로 표시되는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료가 제공된다.

[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011] 상기 일반식 (1) 중, Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 아릴기, 또는 치환 혹은 무치환의 헤테로아릴기이다.

[0012]

본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 o-터페닐을 통하여 3급 아민을 연결하고 있기 때문에, 아민 사이의 공액이 없고, 적절한 HOMO 준위를 실현할 수 있다. 또한, 고리 형상 구조를 가짐으로써, 열내성이 향상하고, 재료 자신의 분해를 억제할 수 있다. 또한, 에너지 갭이 크기 때문에, 인광 호스트 재료나 인광 발광층의 근접 층에 사용되는 정공 수송 재료에 사용함으로써, 높은 발광 효율을 실현할 수 있다. 특히, 청색 영역에서의 현저한 효과를 얻을 수 있다.

[0013]

또한, 본 발명의 일 실시 형태에 의하면, 상기 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 발광층과 양극 사이에 배치되는 적층막의 하나의 막 중에 포함하는 유기 일렉트로루미네센스 소자가 제공된다.

[0014]

본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자는 발광층과 양극 사이에 배치되는 적층막의 하나의 막에 o-터페닐 골격을 갖는 고리 형상 디아민 유도체를 사용함으로써, 에너지 갭이 커지고, 높은 발광 효율을 실현할 수 있다. 특히, 청색 영역에서의 현저한 효과를 얻을 수 있다.

[0015]

또한, 본 발명의 일 실시 형태에 의하면, 상기 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 발광층에 포함하는 유기 일렉트로루미네센스 소자가 제공된다.

[0016]

본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자는 발광층에 o-터페닐 골격을 갖는 고리 형상 디아민 유도체를 사용함으로써, 에너지 갭이 커지고, 높은 발광 효율을 실현할 수 있다. 특히, 청색 영역에서의 현저한 효과를 얻을 수 있다.

발명의 효과

[0017]

본 발명에 의하면, 발광 효율이 높은 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료 및 이를 포함하는 유기 일렉트로루미네센스 소자를 제공할 수 있다. 특히, 본 발명에 의하면, 청색 발광 영역에 있어서, 발광층 또는 발광층과 양극 사이에 배치되는 적층막의 하나의 막에 사용하는 발광 효율이 높은 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료 및 이를 포함하는 유기 일렉트로루미네센스 소자를 제공할 수 있다. 본 발명은 o-터페닐을 통하여 3급 아민을 연결하고 있기 때문에, 아민 사이의 공액이 없고, 적절한 HOMO 준위를 실현할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 고리 형상 구조를 가짐으로써, 열내성이 향상하고, 재료 자신의 분해를 억제할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 에너지 갭이 크기 때문에, 인광 호스트 재료나 인광 발광층의 근접 층에 사용되는 정공 수송 재료에 사용함으로써, 발광 효율이 높은 유기 일렉트로루미네센스 소자를 실현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018]

도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자(100)를 나타내는 모식도이다.

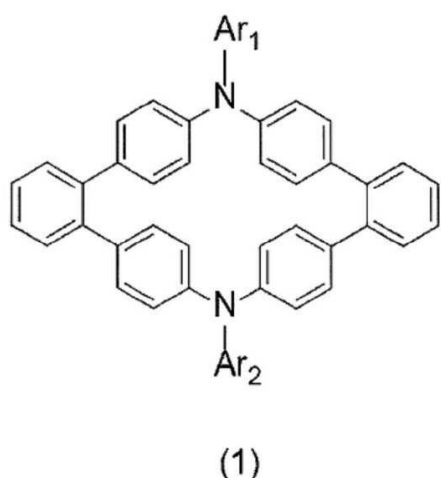
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 상술한 문제를 해결하고자 예의 검토한 결과, 본 발명자들은 o-터페닐(orth-Terphenyl or o-Terphenyl)커지고, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 고발광 효율화를 실현할 수 있는 것을 발견하였다.

[0020] 이하, 도면을 참조하여 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료 및 이를 포함하는 유기 일렉트로루미네센스 소자에 대해서 설명한다. 단, 본 발명의 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료 및 이를 포함하는 유기 일렉트로루미네센스 소자는 많은 다른 실시 형태로 실시하는 것이 가능하고, 이하에 나타내는 실시의 형태의 기재 내용에 한정하여 해석되는 것은 아니다. 또한, 본 실시의 형태에서 참조하는 도면에 있어서, 동일 부분 또는 동일한 기능을 갖는 부분에는 동일한 부호를 붙이고, 그 반복 설명은 생략한다.

[0021] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 하기 일반식 (1)에서 나타내는 o-터페닐을 통하여 2 개의 3급 아민을 연결한 고리 형상 디아민 유도체를 포함한다.

[0022] [화학식 1]



[0023]

[0024] 상기 화학식 (1) 중, Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 아릴기, 또는 치환 혹은 무치환의 헤테로아릴기이다. 따라서, Ar₁ 및 Ar₂는 동일할 수 있고, 다를 수도 있다.

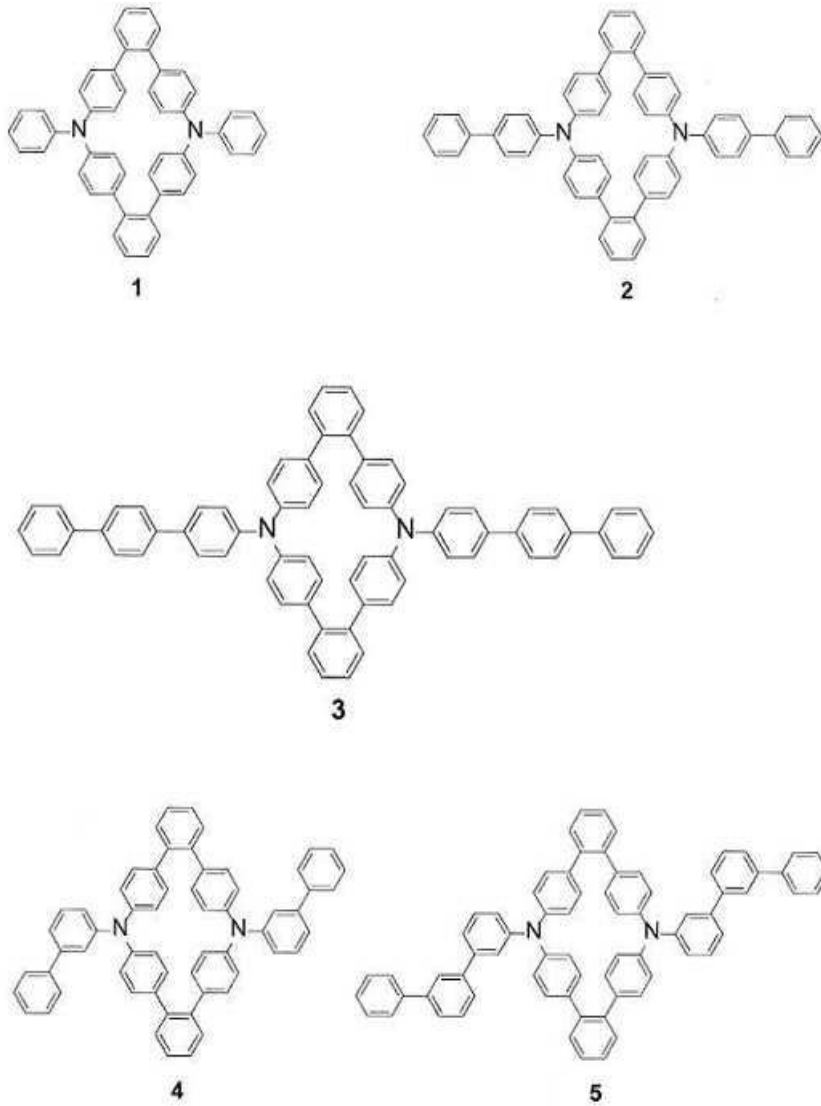
[0025] 여기서, Ar₁ 및 Ar₂에 사용하는 치환 혹은 무치환의 아릴기로서는, 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 치환 혹은 무치환의 아릴기가 바람직하고, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 펜안트릴기, 비페닐기, 터페닐기, 쿼터페닐기, 퀸크페닐기, 섹시페닐기, 플루오레닐기, 트리페닐렌기, 비페닐렌기, 피레닐기, 벤조플루오란테닐기, 글리세릴기 등을 예시할 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0026] Ar₁ 및 Ar₂에 사용하는 치환 혹은 무치환의 헤테로아릴기로서는, 고리 형성 탄소수 3 이상 30 이하의 헤테로아릴기가 바람직하고, 벤조티아졸릴기, 티오펜릴기, 티에노티오펜릴기, 벤조티오펜릴기, 벤조프릴기, 디벤조티오펜릴기, 디벤조프릴기, N-아릴카르바졸릴기, N-헤테로아릴카르바졸릴기, N-알킬카르바졸릴기, 페녹사질기, 페노티아질기, 피리딜기, 피리미딜기, 트리아질기, 퀴놀리닐기, 퀴놀살릴기 등을 예시할 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0027] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 o-터페닐을 통하여 2 개의 3급 아민을 연결하고 있기 때문에, 아민 사이의 공액이 없고, 적절한 HOMO 준위를 실현할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 고리 형상 구조를 가짐으로써, 열내성이 향상하고, 재료 자신의 분해를 억제할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 에너지 갭이 크기 때문에, 인광 호스트 재료나 인광 발광층의 근접 층에 사용되는 정공 수송 재료에 사용함으로써, 발광 효율이 높은 유기 일렉트로루미네센스 소자를 실현할 수 있다.

[0028] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 일 예로서, 이하의 구조식에 의해 표시되는 화합물들 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

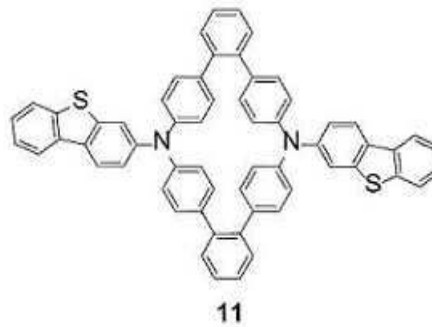
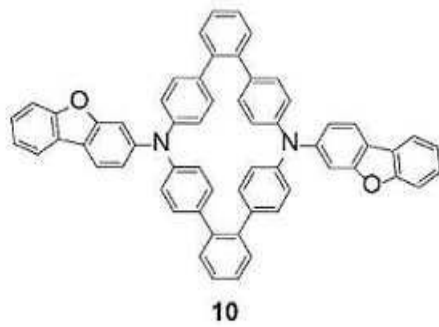
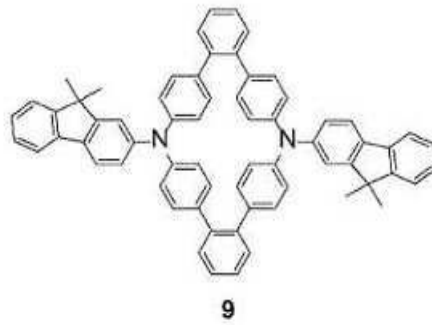
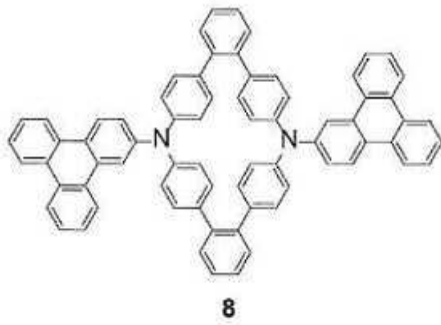
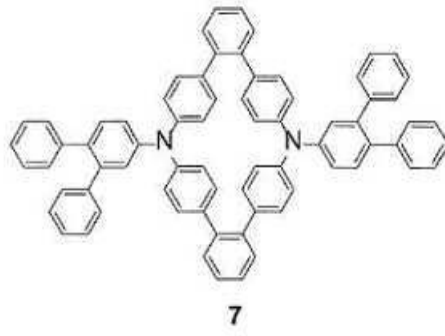
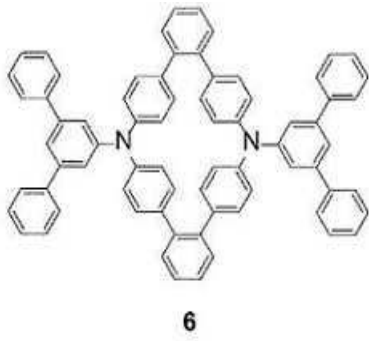
[0029] [화학식 2]



[0030]

[0031] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 일 예로서, 이하의 구조식에 의해 표시되는 화합물들 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

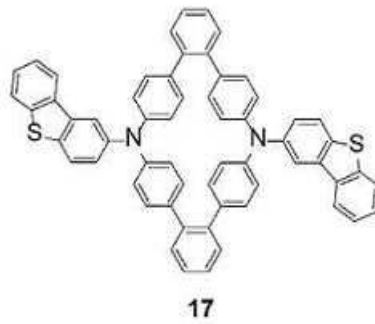
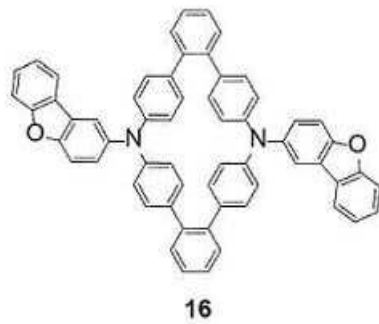
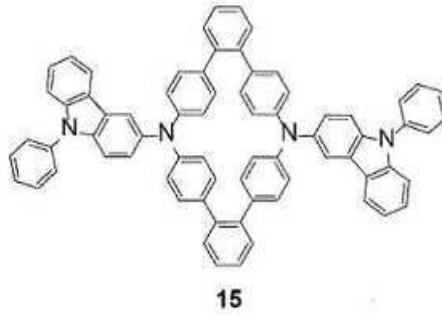
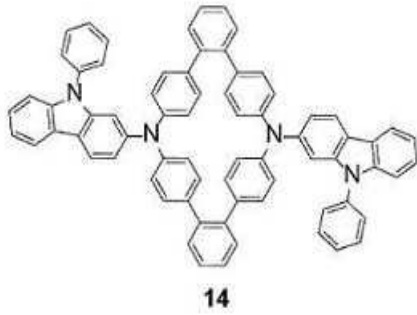
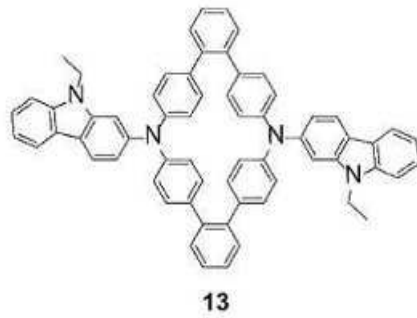
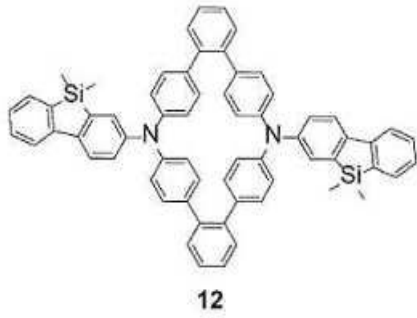
[0032] [화학식 3]



[0033]

[0034] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 일 예로서, 이하의 구조식에 의해 표시되는 화합물들 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

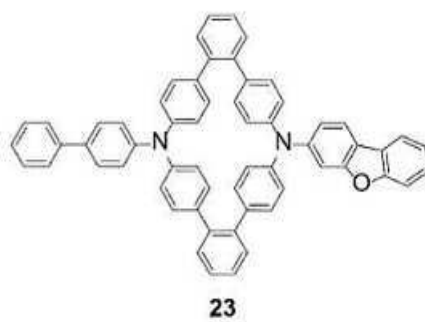
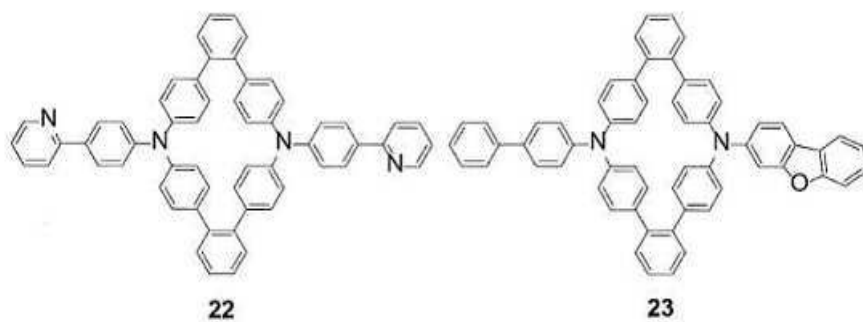
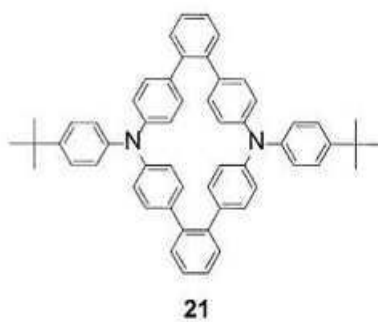
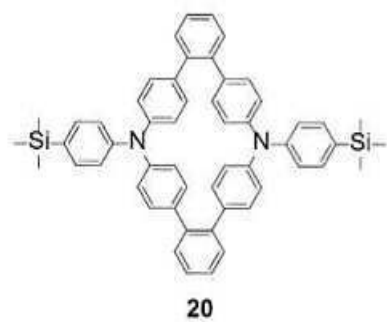
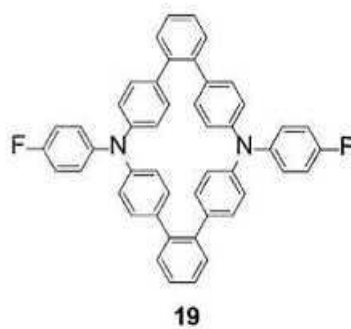
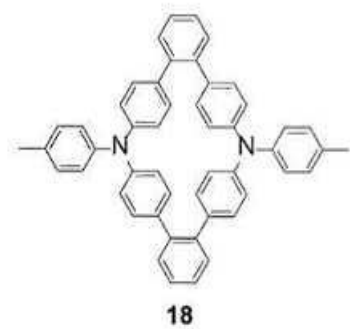
[0035] [화학식 4]



[0036]

[0037] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 일 예로서, 이하의 구조식에 의해 표시되는 화합물들 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

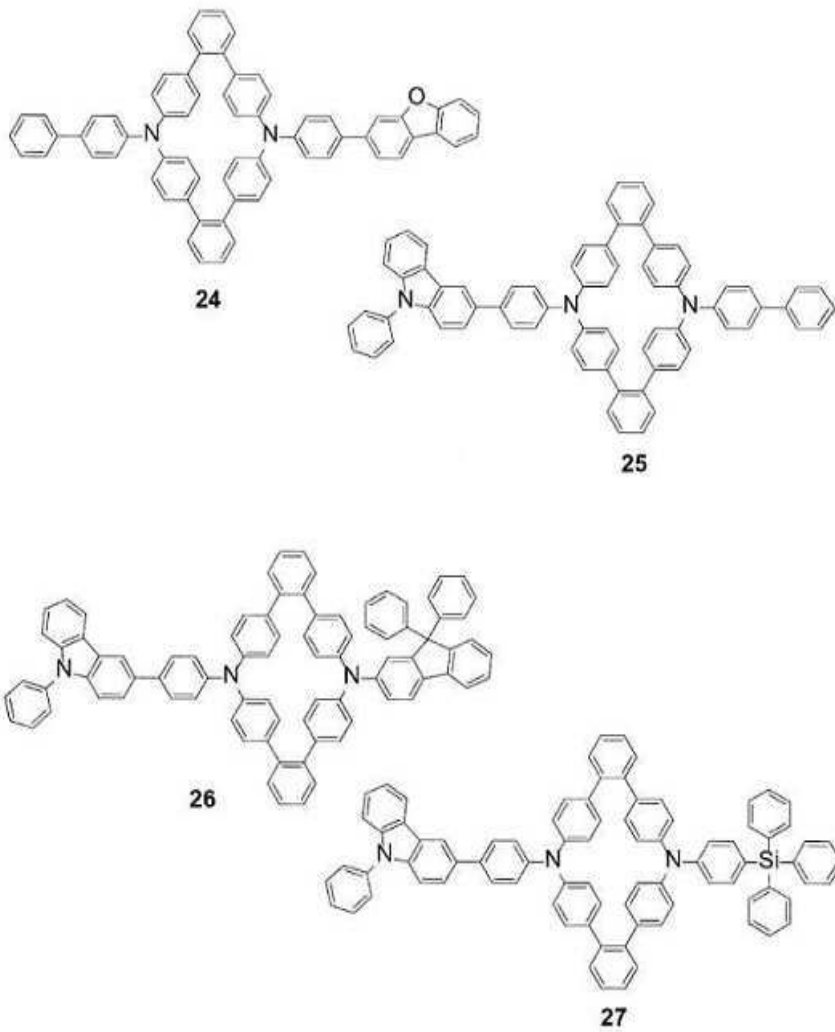
[0038] [화학식 5]



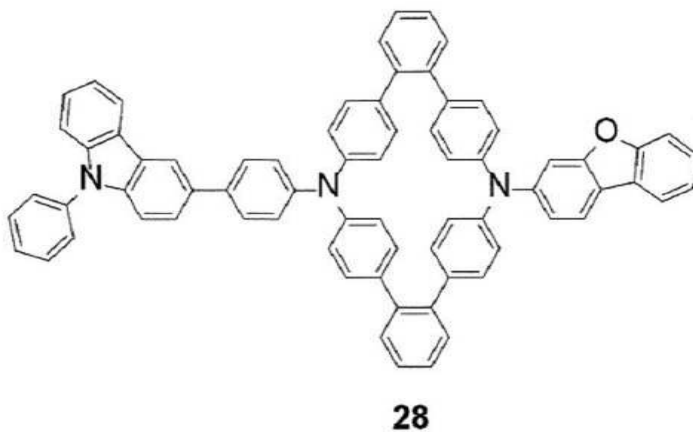
[0039]

[0040] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 일 예로서, 이하의 구조식에 의해 표시되는 화합물들 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0041] [화학식 6]



[0042]



[0043]

[0044] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 유기 소자의 발광층에 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 발광층과 양극 사이에 배치된 적층막 중의 어느 한 층에 사용할 수 있다. HOMO 준위가 낮은 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 사용함으로써, 캐리어 수송성이 향상하는 동시에, 디아민이므로 정공 이동도가 향상하고, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 고

효율화를 실현할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 청색 영역에도 대응 가능한 넓은 에너지 갭을 갖고 있기 때문에, 녹색~적색 영역으로의 적용도 가능하다.

(유기 일렉트로루미네센스 소자)

본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 사용한 유기 일렉트로루미네센스 소자에 대해서 설명한다. 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자(100)를 나타내는 모식도이다. 유기 일렉트로루미네센스 소자(100)는 예를 들어, 기판(102), 양극(104), 정공 주입층(106), 정공 수송층(108), 발광층(110), 전자 수송층(112), 전자 주입층(114), 및 음극(116)을 구비한다. 일 실시 형태에 있어서, 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 유기 일렉트로루미네센스 소자의 발광층에 사용할 수 있다. 또한, 일 실시 형태에 있어서, 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 발광층과 양극 사이에 배치된 적층막 중의 어느 한 층에 사용할 수 있다.

예를 들어, 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 정공 수송층(108)에 사용하는 경우에 대해서 설명한다. 기판(102)은 예를 들어, 투명 유리 기판이나, 실리콘 등으로 이루어지는 반도체 기판 수지 등의 플렉시블한 기판일 수 있다. 양극(104)은 기판(102) 상에 배치되고, 산화인듐주석(ITO)이나 인듐아연산화물(IZO) 등을 사용하여 형성할 수 있다. 정공 주입층(106)은 양극(104) 상에 배치되고, 예를 들어, 4, 4', 4'-Tris[2-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine(2-TNATA), N,N,N',N'-Tetrakis(3-methylphenyl)-3,3'-dimethylbenzidine(HMTDP) 등을 포함한다. 정공 수송층(108)은 정공 주입층(106) 상에 배치되고, 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 사용하여 형성된다. 발광층(110)은 정공 수송층(108) 상에 배치되고, 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 사용하여 형성된다. 또한, 예를 들어, 9, 10-Di(2-naphthyl)anthracene(ADN)를 포함하는 호스트 재료로 2, 5, 8, 11-Tetra-*t*-butylperylene (TBP)를 도포하여 형성할 수도 있다. 전자 수송층(112)은 발광층(110) 상에 배치되고, 예를 들어, Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium(Alq3)을 포함하는 재료에 의해 형성된다. 전자 주입층(114)은 전자 수송층(112) 상에 배치되고, 예를 들어, 불화리튬(LiF)을 포함하는 재료에 의해 형성된다. 음극(116)은 전자 주입층(114) 상에 배치되고, Al 등의 금속이나 산화인듐주석(ITO)이나 인듐아연산화물(IZO) 등의 투명 재료에 의해 형성된다. 상기 박막은 진공 증착, 스퍼터, 각종 도포 등 재료에 따른 적절한 성막 방법을 선택함으로써, 형성할 수 있다.

본 실시 형태에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자(100)에 있어서는, 상술한 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 사용함으로써, 고발광 효율화를 실현가능한 정공 수송층이 형성된다. 또한, 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 TFT를 사용한 액티브 매트릭스의 유기 EL 발광 장치에도 적용할 수 있다.

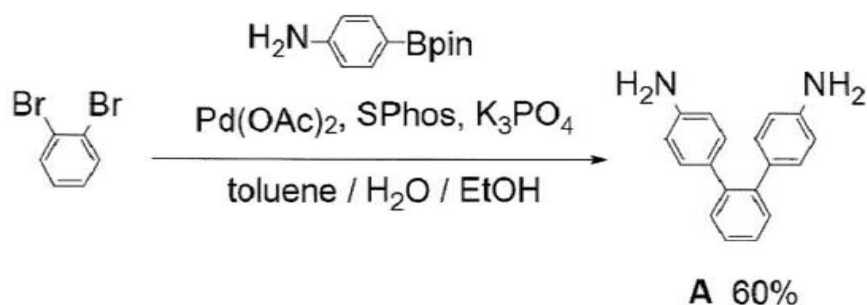
또한, 본 실시 형태에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자(100)에 있어서는, 상술한 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 발광층, 또는 발광층과 양극 사이에 배치된 적층막의 어느 한 층에 사용함으로써, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 고발광 효율화를 실현할 수 있다.

[실시예]

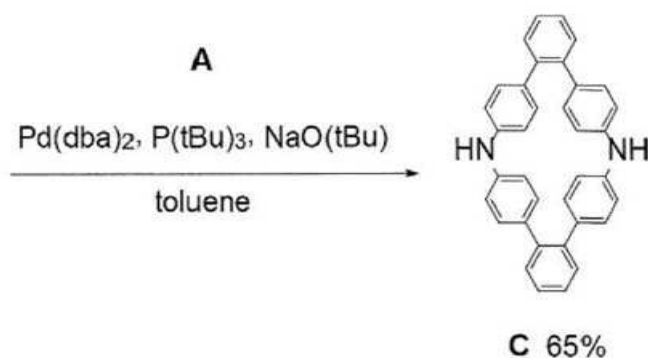
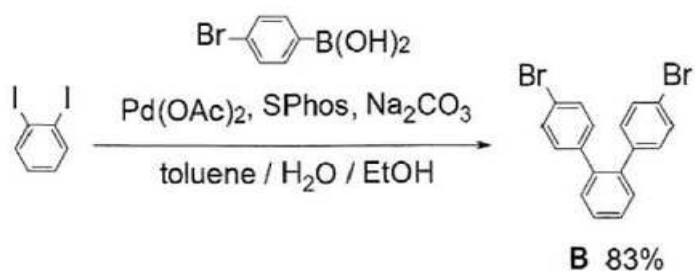
(제조 방법)

상술한 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 예를 들어, 이하와 같이 합성할 수 있다.

[화학식 7]



[0054]



[0055]

[0056] (화학식 7의 화합물 A의 합성)

[0057] 아르곤 분위기 하, 1 L의 3구 플라스크에, 1,2-디브로모벤젠 10.0 g, 4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)아닐린 18.6 g, 초산파라듐 0.95 g, 2-디시클로헥실포스피노-2', 6'-비메톡시비페닐 3.48 g, 제 3 인산 칼륨 36.0 g을 400 mL의 톨루엔, 물 및 에탄올(10:1:1) 혼합 용매 중, 100℃에서 24 시간 교반하였다. 물을 가하여 유기층을 분리하고, 용매 증류하였다. 얻어진 조 생성물을 실리카겔 컬럼 크로마티그래피(디클로로메탄)로 정제하고, 흰색 고체의 화합물 A를 6.62 g(수율 60%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 목적물의 분자량은 260이고, 화학식은 $C_{18}H_{16}N_2$ 로 추정되고, 목적물이 화합물 A인 것이 확인되었다.

[0058] (화학식 7의 화합물 B의 합성)

[0059] 아르곤 분위기 하, 1 L의 3구 플라스크에, 1,2-디요오드벤젠 10.0 g, 4-브로모페닐보론산 12.2 g, 초산 파라듐 0.68 g, 2-디시클로헥실포스피노-2', 6'-비메톡시비페닐 2.49 g, 탄산나트륨 12.9 g을 400 mL의 톨루엔, 물 및 에탄올(10:1:1) 혼합 용매 중, 100℃에서 24 시간 교반하였다. 물을 가하여 유기층을 분리하고, 용매 증류하였다. 얻어진 조 생성물을 실리카겔 컬럼 크로마티그래피(톨루엔 및 헥산)로 정제하고, 흰색 고체의 화합물 B를 9.76g(수율 83%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 목적물의 분자량은 387이고, 화학식은 $C_{18}H_{12}Br_2$ 로 추정되고, 목적물이 화합물 B인 것이 확인되었다.

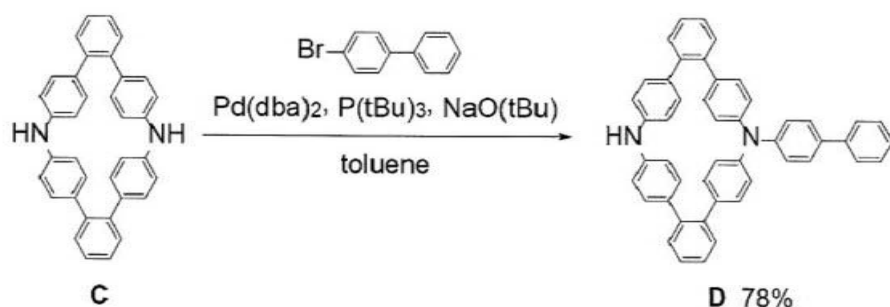
[0060] (화학식 7의 화합물 C의 합성)

[0061] 아르곤 분위기 하, 500 mL의 3구 플라스크에, 화합물 A 5.00 g과 화합물 B 7.45 g, 비스(디벤질리덴 아세톤)파라듐(0) 0.55 g, 트리-tert-부틸호스핀 0.77 g, 나트륨tert-부톡사이드 2.77 g을 가하여, 200 mL의 톨루엔 용매 중에서 8 시간 가열 환류하였다. 공냉 후, 물을 가하여 유기층을 분리하고, 용매 증류하였다. 얻어진 조 생성물을 실리카겔 컬럼 크로마티그래피(톨루엔)로 정제하고, 흰색 고체의 화합물 C를 6.07 g(수율 65%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 목적물의 분자량은 486이고, 화학식은 $C_{36}H_{26}N_2$ 으로 추정되고, 목적물이 화합물 C인 것이 확인되었다.

[0062] (화학식 8의 화합물 D의 합성)

[0063] 얻어진 화합물 C를 출발 재료로서, 화합물 D를 합성하였다.

[0064] [화학식 8]



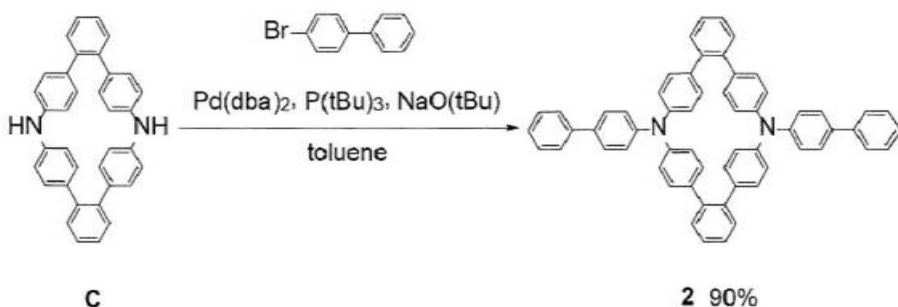
[0065]

[0066] 아르곤 분위기 하, 200 mL의 3구 플라스크에, 화합물 C 2.00 g, 4-브로모비페닐 0.96 g, 비스(디벤질리덴아세톤)파라듐(0) 0.12 g, 트리-tert-부틸호스핀 0.17 g, 나트륨tert-부톡사이드 0.59 g을 더하고, 40mL의 톨루엔 용매 중에서 4 시간 가열 환류하였다. 공냉 후, 물을 가하여 유기층을 분리하고, 용매 증류하였다. 얻어진 조 생성물을 실리카겔 컬럼 크로마티그래피(톨루엔 및 헥산)로 정제하고, 흰색 고체의 화합물 D를 2.05 g(수율 78%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 목적물의 분자량은 638이고, 화학식은 $C_{48}H_{34}N_2$ 로 추정되고, 목적물이 화합물 D인 것이 확인되었다.

[0067] (화학식 9의 화합물 2의 합성)

[0068] 화합물 C를 출발 재료로서, 화합물 2를 합성하였다.

[0069] [화학식 9]



[0070]

[0071] 아르곤 분위기 하, 100 mL의 3구 플라스크에, 화합물 C 1.00 g, 4-브로모비페닐 0.96 g, 비스(디벤질리덴아세톤)파라듐(0) 0.06 g, 트리-tert-부틸호스핀 0.16 g, 나트륨tert-부톡사이드 0.30 g을 가하여, 30 mL의 톨루엔 용매 중에서 6 시간 가열 환류하였다. 공냉 후, 물을 가하여 유기층을 분리하고, 용매 증류하였다. 얻어진 조 생성물을 실리카겔 컬럼 크로마티그래피(톨루엔 및 헥산)로 정제하고, 흰색 고체의 화합물 2를 1.46 g(수율 90%) 얻었다.

[0072] 1H NMR(300MHz, DMSO- d_6) 측정으로 측정된 목적물의 케미칼 쉬프트 값은 7.75-7.34(m, 18H), 7.23(d, J=8.3Hz, 4H), 7.02(d, J=8.2Hz, 8H), 6.75(d, J=8.3Hz, 4H), 6.64(d, J=8.2Hz, 8H)이었다. 또한, FAB-MS 측정에 의해 측정된 목적물의 분자량은 790이고, 화학식은 $C_{60}H_{42}N_2$ 으로 추정되고, 목적물이 화합물 2인 것이 확인되었다.

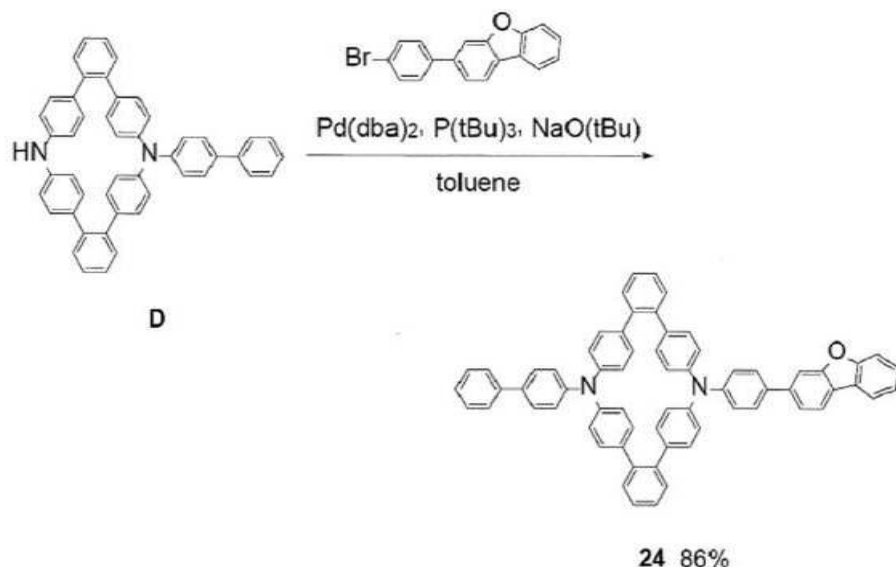
[0073] (화학식 11의 화합물 10의 합성)

[0074] 화합물 2와 마찬가지로, 화합물 C를 출발 재료로서, 화합물 10을 합성하였다. 4-브로모 비페닐 대신에 3-브로모 디벤조퓨란을 사용함으로써, 화합물 10을 합성하였다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 목적물의 분자량은 818이고, 화학식은 $C_{60}H_{38}N_2O_2$ 으로 추정되고, 목적물이 화합물 10인 것이 확인되었다.

[0075] (화학식 9의 화합물 24의 합성)

[0076] 화합물 D를 출발 재료로서, 화합물 24를 합성하였다.

[0077] [화학식 9]



[0078]

[0079] 아르곤 분위기 하, 100 mL의 3구 플라스크에, 화합물 D 1.00 g, 3-(4-브로모페닐)디벤조퓨란 0.51 g, 비스(디벤질리덴아세톤)파라듐(0) 0.05 g, 트리-tert-부틸호스핀 0.06 g, 나트륨tert-부톡시드 0.23 g을 가하여, 30 mL의 톨루엔 용매 중에서 6 시간 가열 환류하였다. 공냉 후, 물을 가하여 유기층을 분리하고, 용매 증류하였다. 얻어진 조 생성물을 실리카겔 컬럼 크로마티그래피(톨루엔 및 헥산)로 정제하고, 흰색 고체의 화합물 24를 1.19 g (수율 86%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 목적물의 분자량은 880이고, 화학식은 $C_{66}H_{44}N_2O$ 으로 추정되고, 목적물이 화합물 24인 것이 확인되었다.

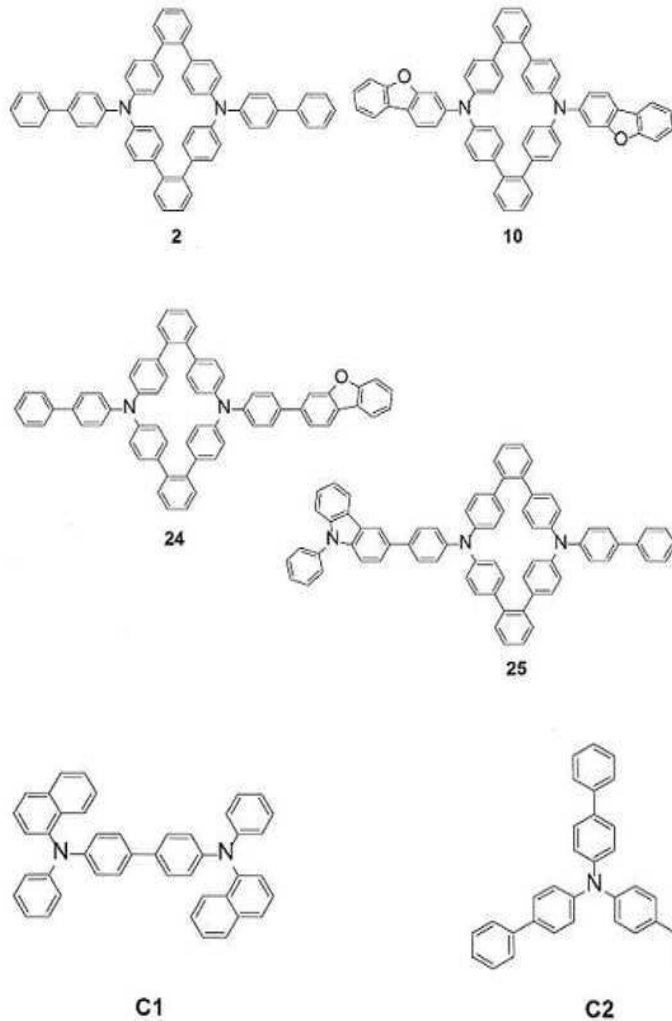
[0080] (화학식 11의 화합물 25의 합성)

[0081] 화합물 24와 마찬가지로, 화합물 D를 출발 재료로서, 화합물 25를 합성하였다. 3-(4-브로모 페닐)디벤조퓨란 대신에 2-(4-브로모페닐)-9-페닐카르바졸을 사용함으로써, 화합물 25를 합성하였다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 목적물의 분자량은 955이고, 화학식은 $C_{72}H_{49}N_3$ 으로 추정되고, 목적물이 화합물 25인 것이 확인되었다.

[0082] (HOMO 준위의 측정)

[0083] 상술한 실시예 화합물 2, 10, 24 및 25, 및 비교예 화합물 C1 및 C2 에 대해서, HOMO 준위를 측정하였다.

[0084] [화학식 11]



[0085]

[0086] HOMO 준위의 측정은 대기 중 광전자 분광 장치 AC-3(리켄 계기 주식회사(RIKEN KEIKI Co., Ltd) 제)를 사용하여 행하였다. HOMO 준위의 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

[0087]

화합물	HOMO(eV)
실시에 화합물 2	-5.82
실시에 화합물 10	-5.76
실시에 화합물 24	-5.80
실시에 화합물 25	-5.74
비교예 화합물 C1	-5.54
비교예 화합물 C2	-5.75

[0088] 상술한 실시에 화합물 2, 10, 24 및 25를 정공 수송 재료로서 사용하여, 상술한 제조 방법에 의해, 실시에 1~5의 유기 일렉트로루미네센스 소자를 형성하였다. 또한, 비교예 화합물 C1 및 C2를 사용하여, 비교예 1 및 2의 유기 일렉트로루미네센스 소자를 형성하였다.

[0089] 본 실시에에 있어서는, 기관(102)에는 투명 유리 기관을 사용하고, 150 nm의 막 두께의 ITO로 양극(104)을 형성하고, 60 nm의 막 두께의 TNATA으로 정공 주입층(106)을 형성하고, 실시에 및 비교예의 화합물을 사용하여 30 nm의 막 두께의 정공 수송층(HTL, 108)을 형성하고, ADN에 TBP를 3% 도프한 25 nm의 막 두께의 발광층(110)을 형성하고, 25 nm의 막 두께의 Alq3로 전자 수송층(112)을 형성하고, 1 nm의 막 두께의 LiF으로 전자 주입층

(114)를 형성하고, 100 nm의 막 두께의 Al으로 음극(116)을 형성하였다.

[0090] 작성한 유기 일렉트로루미네센스 소자에 대해서, 전압 및 발광 효율을 평가하였다. 또한, 제작한 유기EL 소자의 발광 특성의 평가에는, 하마마츠포토닉스(Hamamatsu Photonics)제 C9920-11 휘도 배향 특성 측정 장치를 사용하고, 전류 밀도를 10 mA/cm^2 로서 평가하였다.

표 2

소자 작성예	HTL	전류 밀도 (mA/cm^2)	전압 (V)	발광 효율 (cd/A)
실시예 1	실시예 화합물 2	10	7.4	7.0
실시예 2	실시예 화합물 10	10	7.3	7.3
실시예 3	실시예 화합물 24	10	7.1	7.5
실시예 4	실시예 화합물 25	10	7.2	7.1
비교예 1	비교예 화합물 C1	10	8.1	5.3
비교예 2	비교예 화합물 C2	10	7.5	5.2

[0092] 표 2의 결과로부터, 실시예 1~4는 비교예 1에 비하여 저전압화, 고발광 효율화하는 것이 명확해졌다. 이것은 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1~4는 비교예 1에 비하여 HOMO 준위가 낮기 때문에, 캐리어 수송성이 향상된 때문인 것으로 생각될 수 있다. 또한, 실시예 1~4는 비교예 2에 비하여 고발광 효율화하였다. 이것은 디아민을 가짐으로써, 정공 이동도가 향상하였기 때문인 것으로 생각될 수 있다.

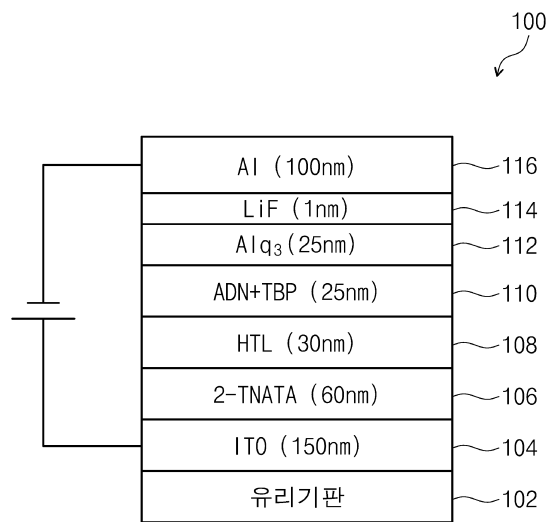
[0093] 이상과 같이 청색 영역에 있어서, 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 유기 일렉트로루미네센스 소자의 고발광 효율화를 달성할 수 있는 것이 명확해졌다. 본 발명에 있어서 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 청색 영역에도 대응 가능한 넓은 에너지 갭을 갖고 있기 때문에, 녹색~적색 영역으로의 적용도 가능하다.

부호의 설명

[0094] 100 : 유기EL 소자 102 : 기판
 104 : 양극 106 : 정공 주입층
 108 : 정공 수송층 110 : 발광층
 112 : 전자 수송층 114 : 전자 주입층
 116 : 음극

도면

도면1



专利名称(译)	标题：有机电致发光器件材料和含有它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020160040414A	公开(公告)日	2016-04-14
申请号	KR1020150061142	申请日	2015-04-30
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
[标]发明人	SAKAMOTO NAOYA 사카모토나오야		
发明人	사카모토,나오야		
IPC分类号	C09K11/06 C07C211/27 C07C211/54 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07C211/27 C07C211/54 H01L51/50 C09K2211/1003 C09K2211/1007 H01L51/0061 C07D245/04 C07D401/14 C07D403/04 C07D403/14 C07D405/04 C07D405/14 C07D409/14 C07F7/0812 C07F7/0816 H01L51/0059 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0081 H01L51/0094 H01L51/5056		
优先权	2014204209 2014-10-02 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种用于具有高发光效率的有机电致发光器件的材料和包括该材料的有机电致发光器件。根据本发明的有机电致发光器件的材料由以下通式 (1) 表示。[化学式1]

